

(11)Publication number : 09-281702

(43)Date of publication of application : 31.10.1997

(51)Int.Cl.

G03F 7/022
G03F 7/004
H01L 21/027

(21)Application number : 08-118486

(71)Applicant : NIPPON ZEON CO LTD

(22)Date of filing : 16.04.1996

(72)Inventor : KATOU JIYOUKEI
FUJINO TAKEO
MITAO TOKUYUKI

(54) POSITIVE TYPE RESIST COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a resist compsn. ensuring a slight variation in film thickness.

SOLUTION: In this positive type resist compsn. contg. alkali-soluble phenolic resin, a quinonediazidosulfonic ester sensitizer and polyhydroxybenzene, the quinonediazidosulfonic ester sensitizer is quinonediazidosulfonic ester of a polyhydroxy compd. having three or more benzene nuclei.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

28.11.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-281702

(43) 公開日 平成9年(1997)10月31日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/022			G 0 3 F 7/022	
7/004	5 0 1		7/004	5 0 1
H 0 1 L 21/027			H 0 1 L 21/30	5 0 2 R

審査請求 未請求 請求項の数2 F D (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平8-118486

(22) 出願日 平成8年(1996)4月16日

(71) 出願人 000229117

日本ゼオン株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(72) 発明者 加藤 文佳

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号

日本ゼオン株式会社総合開発センター内

(72) 発明者 藤野 竹生

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号

日本ゼオン株式会社総合開発センター内

(72) 発明者 三田尾 徳之

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号

日本ゼオン株式会社総合開発センター内

(54) 【発明の名称】 ポジ型レジスト組成物

(57) 【要約】

【課題】 膜厚変化の少ないレジスト組成物を提供する。

【解決手段】 アルカリ可溶性フェノール樹脂、キノンジアジドスルホン酸エステル系感光剤、およびポリヒドロキシベンゼン類を含有するポジ型レジスト組成物において、キノンジアジドスルホン酸エステル系感光剤がベンゼン核が3以上のポリヒドロキシ化合物のキノンジアジドスルホン酸エステルであることを特徴とするポジ型レジスト組成物。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルカリ可溶性フェノール樹脂、キノンジアジドスルホン酸エステル系感光剤、およびポリヒドロキシベンゼン類を含有するポジ型レジスト組成物において、キノンジアジドスルホン酸エステル系感光剤がベンゼン核が3以上のポリヒドロキシ化合物のキノンジアジドスルホン酸エステルであることを特徴とするポジ型レジスト組成物。

【請求項2】 ポリヒドロキシベンゼン類がトリヒドロキシベンゼン類である請求項1記載のポジ型レジスト組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ポジ型レジスト組成物に関し、さらに詳しくは、半導体素子、磁気バブルメモリー素子、集積回路などの製造に必要な微細加工用ポジ型レジスト組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】半導体素子を形成するためのレジスト組成物としては、近年ポジ型レジスト組成物が主流である。これは、ネガ型レジスト組成物は高感度ではあるが、現像に有機溶剤を用いるため膨潤が大きく解像性に難点があるためであり、ポジ型レジスト組成物は、解像性に優れているため半導体の高集積化に充分対応できると考えられているためである。このポジ型レジスト組成物は、アルカリ水溶液による現像を行うため膨潤がなく、解像性に優れている。また、このようなポジ型レジスト組成物は、それ自体の性能改良と露光機の高性能化により解像度がさらに向上し、1 μ m以下の微細パターンの形成も可能となってきた。

【0003】このようなレジスト組成物は、通常、アルカリ可溶性フェノール樹脂およびキノンジアジドスルホン酸系感光性化合物を含有するものであり、これらのレジスト組成物では感光性化合物の溶剤への溶解性が不十分で、長期保存により異物の析出が問題とされていた。特開平2-13953号公報では、特に感光性化合物がポリヒドロキシベンゾフェノン類である場合、ポリヒドロキシベンゼン類の添加により、析出が防止されることが開示されている。一方、これまでにポジ型レジスト組成物の感光性化合物としては、特公平3-4896号公報に記載されたようなトリヒドロキシベンゾフェノン類、特公昭62-28457号公報に記載されたようなテトラヒドロキシベンゾフェノン類などのベンゾフェノン系化合物のキノンジアジドスルホン酸エステルが広く知られている。しかしながら、これらの感光性化合物を用いても、必ずしもレジストの要求特性を満足しないことから、更に特表平4-502519号公報に記載されたような3核フェノール化合物のキノンジアジドスルホン酸エステル類や特開平2-296248号公報、同2-269249号公報、同2-269250号公報、2

2

-269251号公報、3-158856号公報、4-502519号公報、6-167805号公報、7-152152号公報、7-159990号公報などに記載されたようなベンゼン核が3以上の多核フェノール化合物のキノンジアジドスルホン酸エステルが提案されている。しかしながら、このような多核のフェノール化合物のキノンジアジドスルホン酸エステルを感光性化合物（感光剤）として用いると、長期保存により粘度が上昇するため、膜厚へ影響が多大であり、微細パターンの形成には障害があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】かかる従来技術のもとで、発明者らは、膜厚変化の少ないレジスト組成物を得るべく鋭意研究した結果、多核フェノール化合物のキノンジアジドスルホン酸エステルを感光剤としたレジスト組成物に、ポリヒドロキシベンゼン類を添加することにより、レジスト組成物の粘度上昇を抑制することができるとを見だし、本発明を完成するに至った。

【0005】

【課題を解決するための手段】かくして本発明によれば、アルカリ可溶性フェノール樹脂、キノンジアジドスルホン酸エステル系感光剤、およびポリヒドロキシベンゼン類を含有するポジ型レジスト組成物において、キノンジアジドスルホン酸エステル系感光剤がベンゼン核が3以上のポリヒドロキシ化合物のキノンジアジドスルホン酸エステルであることを特徴とするポジ型レジスト組成物が提供される。

【0006】以下、本発明について詳述する。

(A) アルカリ可溶性フェノール樹脂

30 アルカリ可溶性フェノール樹脂の具体例としては、例えば、フェノール化合物とアルデヒド類との縮合反応生成物、フェノール化合物とケトン類との縮合反応生成物、ビニルフェノール系重合体、イソプロピルフェノール系重合体、これらのフェノール樹脂の水素添加反応生成物などを混合して使用することができる。ここで用いるフェノール化合物の具体例としては、フェノール、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、2,3-ジメチルフェノール、2,5-ジメチルフェノール、3,4-ジメチルフェノール、3,5-ジメチルフェノール、2,4-ジメチルフェノール、2,6-ジメチルフェノール、2,3,5-トリメチルフェノール、2-*t*-ブチルフェノール、3-*t*-ブチルフェノール、4-*t*-ブチルフェノール、2-メチルレゾルシノール、4-メチルレゾルシノール、5-メチルレゾルシノール、4-*t*-ブチルカタコール、2-メトキシフェノール、3-メトキシフェノール、2-ブロビルフェノール、3-ブロビルフェノール、4-ブロビルフェノール、2-イソブロビルフェノール、3-イソブロビルフェノール、4-イソブロビルフェノール、2-メトキシ-5-メチルフェノール、2-*t*-ブチル-5-メチル

50

3

フェノール、チモール、イソチモールなどが例示される。これらの化合物は、単独または2種類以上を組み合わせることもできる。これらのうち、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾールなどのクレゾール類と、2, 3-ジメチルフェノール、2, 5-ジメチルフェノール、3, 4-ジメチルフェノール、3, 5-ジメチルフェノール、2, 3, 5-トリメチルフェノール、3, 4, 5-トリメチルフェノールなどの2以上のアルキル基を有するフェノール類とを組み合わせるものが好ましい。このとき、クレゾール類と2以上のアルキル基を有するフェノール化合物との割合（モル比）は、50:50~10:90、好ましくは40:60~20:80程度で任意に設定することができる。

【0007】アルデヒド類の具体例としては、ホルマリン、パラホルムアルデヒド、トリオキサン、アセトアルデヒド、プロピルアルデヒド、ベンズアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド、 α -フェニルプロピルアルデヒド、 β -フェニルプロピルアルデヒド、*o*-ヒドロキシベンズアルデヒド、*m*-ヒドロキシベンズアルデヒド、*p*-ヒドロキシベンズアルデヒド、*o*-クロロベンズアルデヒド、*m*-クロロベンズアルデヒド、*p*-クロロベンズアルデヒド、*o*-ニトロベンズアルデヒド、*m*-ニトロベンズアルデヒド、*p*-ニトロベンズアルデヒド、*o*-メチルベンズアルデヒド、*m*-メチルベンズアルデヒド、*p*-メチルベンズアルデヒド、*p*-エチルベンズアルデヒド、*p*-*n*-ブチルベンズアルデヒド、テレフタルアルデヒドなどが例示される。これらのうち、ホルマリン、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド及び*o*-ヒドロキシベンズアルデヒドが好ましい。これらの化合物は、単独または2種類以上を組み合わせることもできる。ケトン類の具体例としては、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、ジフェニルケトン、アセトフェノンなどが例示される。これらの化合物は、単独または2種類以上を組み合わせることもできる。これらの縮合反応生成物は、常法、例えば上述のフェノール化合物とアルデヒド類またはケトン類とを酸性触媒存在下で反応させることにより得ることができる。

【0008】本発明において用いられるアルカリ可溶性フェノール樹脂のUV254nmの検出器を用いたGPCパターンによるポリスチレン換算重量平均分子量（以下、単に重量平均分子量という）は樹脂の種類や製法により異なるが、通常1,000~25,000、好ましくは2,500~12,000である。平均分子量が1,000未満ではパターン形状、解像度、耐熱性が悪化する傾向にある。また、25,000を超えるとパターン形状、現像性、感度が悪化するため実用的ではない。

【0009】これらのアルカリ可溶性フェノール樹脂は、公知の手段により分子量や分子量分布を制御したも

4

のとして用いることもできる。分子量や分子量分布を制御する方法としては、樹脂を破砕し、適当な溶解度を持つ有機溶剤で固-液抽出するか、樹脂を良溶剤に溶解させ、貧溶剤中に滴下するか、または貧溶剤を滴下して固-液または液-液抽出するなどの方法が挙げられる。

【0010】(B)感光剤

本発明において用いられる感光剤は、ベンゼン核が3以上、好ましくは3以上5以下、より好ましくは3または4のポリヒドロキシ化合物（以下、単にポリヒドロキシ化合物とすることがある）のキノンジアジドスルホン酸エステルである。感光剤として用いられるエステル化合物の具体例としては、これらのポリヒドロキシ化合物の1, 2-ベンゾキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、1, 2-ナフトキノンジアジド-6-スルホン酸エステル、2, 1-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2, 1-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、2, 1-ナフトキノンジアジド-6-スルホン酸エステル等が例示される。ポリヒドロキシ化合物のキノンジアジドスルホン酸エステルは、常法にしたがってキノンジアジドスルホン酸化合物をキノンジアジドスルホン酸ハライドとした後、アセトン、ジオキサン、テトラヒドロフラン等の溶媒中で炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、水酸化ナトリウムや水酸化カリウム等の無機塩基、または、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリブチルアミン、ピロリジン、ピペリジン、ピペラジン、モルホリン、ピリジン、ジシクロヘキシルアミン等の有機塩基存在下、キノンジアジドスルホン酸ハライドとポリヒドロキシ化合物とを反応させることにより、本発明で使用するキノンジアジドスルホン酸エステル系感光剤を得ることができる。

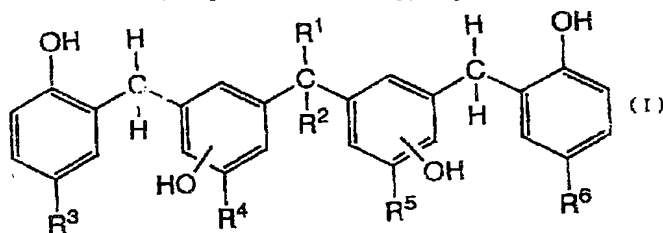
【0011】ここで使用されるポリヒドロキシ化合物は、特開平2-296248号公報、同2-269249号公報、同2-269250号公報、2-269251号公報、3-158856号公報、4-502519号公報、6-167805号公報、7-152152号公報、7-159990号公報などに記載されたようなフェノール核が3以上の多核フェノール化合物のキノンジアジドスルホン酸エステル、具体的にはトリス（4-ヒドロキシフェニル）メタン、1, 1, 1-トリス（4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル）エタン、1, 1, 1-トリス（4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル）エタン、1, 1, 1-トリス（4-ヒドロキシフェニル）エタン、1, 1-ビス（4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル）-1-（4-ヒドロキシフェニル）エタン、ビス（4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル）-2-ヒドロキシ-4-メトキシフェニルメタン等のポリヒドロキシトリスフェニルアルカン類；1, 1, 2, 2-テトラ

5

キス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1, 2, 2-тетрахис(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1, 3, 3-тетрахис(4-ヒドロキシフェニル)プロパン等のポリヒドロキシテトラキスフェニルアルカン類; α , α , α' , α' -тетрахис(4-ヒドロキシフェニル)-3-キシレン、 α , α , α' , α' -тетрахис(4-ヒドロキシフェニル)-4-キシレン、 α , α , α' , α' -тетрахис(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)-3-キシレン等のポリヒドロキシテトラキスフェニルキシレン類; 2, 6

6

*ール、2, 6-ビス(2, 4-ジヒドロキシ-3-メチルベンジル)-p-クレゾール、4, 6-ビス(4-ヒドロキシベンジル)レゾルシン、4, 6-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルベンジル)レゾルシン、4, 6-ビス(4-ヒドロキシベンジル)-2-メチルレゾルシン、4, 6-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルベンジル)-2-メチルレゾルシン等のフェノール類とホルマリンとのトリマー、下記一般式(I)で示されるフェノール系化合物とホルマリンとのテトラマー、フェノール核が3~5のノボラック樹脂などが挙げられる。
【化1】



(式中、 R^1 , R^2 は、互いに独立に水素原子または炭素数1~4のアルキル基であり、 $R^3 \sim R^6$ は、互いに独立に炭素数1~4のアルキル基である。)

【0012】本発明で用いられる感光剤において、これらのポリヒドロキシ化合物に対するキノンジアジスルホン酸化合物のエステル化の比率(平均エステル化率)は、特に限定されるものではないが、通常、ポリヒドロキシ化合物のヒドロキシル基に対するキノンジアジスルホン酸化合物のモル%として下限は、通常20%、好ましくは30%であり、上限は通常100%、好ましくは95%である。エステル化の比率が低すぎるとパターン形状や解像性の劣化をまねき、エステル化の比率が高すぎると感度の低下をまねくことがある。

【0013】本発明において用いられる感光剤は、単独で用いても、あるいは2種以上を混合して用いてもよい。感光剤の配合量は、アルカリ可溶性フェノール樹脂100重量部に対して、通常1~100重量部、好ましくは5~60重量部である。この配合量が1重量部未満では、パターンの形成が困難となり、100重量部を超えると感度が低下し、現像残りが発生し易くなる。

【0014】(C)ポリヒドロキシベンゼン類
本発明において用いられるポリヒドロキシベンゼン類は、ベンゼン核に2以上のヒドロキシル基が結合しているものであり、炭素数1~4の低級アルキル基や塩素原子、臭素原子などのハロゲン原子が置換基として結合していても良い。このようなポリヒドロキシベンゼン類の具体例としては、カテコール、レゾルシン、ヒドロキノン、ピロガロール、フロログリシン、3-メチルカテコール、4-メチルカテコール、3-メトキシカテコール、2-メチルレゾルシン、5-メトキシレゾルシン、

4-エチルレゾルシン、メチルヒドロキノン、2, 3-ジメチルヒドロキノン、テトラメチル-p-ベンゾキノン、メトキシヒドロキノン、5-メチルピロガロール、メチルガレート、エチルガレート、プロピルガレート、n-ブチルガレート、イソブチルガレート、トリメチルヒドロキノンなどが挙げられ、中でもピロガロール、5-メチルピロガロールのようなヒドロキシル基が3であるもの(トリヒドロキシベンゼン類)が好ましい。

30 【0015】このようなポリヒドロキシベンゼン類の添加量は、アルカリ可溶性フェノール樹脂の原料組成や分子量、分子量分布によりその最適量は若干異なることもあるが、アルカリ可溶性フェノール樹脂および必要に応じて添加された下記フェノール類との合計量100重量部に対して、通常0.1~20重量部、好ましくは0.2~10重量部、より好ましくは0.5~5重量部である。

【0016】(D)フェノール類

本発明においては、更にポリヒドロキシベンゼン類以外の低分子量のフェノール類を増感剤として添加すると、感度等のレジスト特性が向上するため好ましい。このようなフェノール類の具体例としては、p-フェニルフェノール、p-イソプロピルフェノール等のモノフェノール類; ビフェノール、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、ビスフェノールA(本州化学工業社製)、ビスフェノールC(本州化学工業社製)、ビスフェノールE(本州化学工業社製)、ビスフェノールF(本州化学工業社製)、ビスフェノールAP(本州化学工業社製)、ビスフェノールM(三井石油化学工業社製)、ビスフェノール

ルP(三井石油化学工業社製)、ビスフェノールZ(本州化学工業社製)、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロペンタン、9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、1,1-ビス(5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)メタン、3,5-ジメチル-4-ヒドロキシベンジルフェノール等のビスフェノール類; 1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1,1-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)-1-(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1-ビス(2,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-1-(2-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1-ビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-1-(2-ヒドロキシフェニル)メタン、2,6-ビス(5-メチル-2-ヒドロキシベンジル)-4-メチルフェノール、2,6-ビス(4-ヒドロキシベンジル)-4-メチルフェノール、2,6-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシベンジル)-4-メチルフェノール、2,6-ビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシベンジル)-4-メチルフェノール、トリスフェノール-PA(本州化学工業社製)、トリスフェノール-TC(本州化学工業社製)等のトリスフェノール類; 1,1,2,2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1,1,2,2-テトラキス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)エタン、1,1,3,3-(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1,1,5,5-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン、 $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)-3-キシレン、 $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)-4-キシレン、 $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -テトラキス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)-3-キシレン、 $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -テトラキス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)-4-キシレン等のテトラキスフェノール類などが例示される。上述したなかでも、ビスフェノール類、トリスフェノール類、テトラキスフェノール類などは特に好ましい例である。これらのフェノール類の添加量は、アルカリ可溶性フェノール樹脂の組成、分子量、分子量分布、他の添加剤の種類や量によりことなるが、フェノール類量は、アルカリ可溶性フェノール樹脂100重量部に対して、上限は通常100重量部以下、好ましくは60重量部以下であり、下限は通常3重量部以上である。

【0017】本発明のポジ型レジスト組成物は、基板に塗布してレジスト膜を形成するために、通常溶剤に溶解して用いる。本発明に於て使用可能な溶剤の具体例としては、アセトン、メチルエチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノンなどのケトン類; n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、シクロヘキサノールなどのアルコール類; エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジ

エチルエーテル、ジオキサンなどのエーテル類; エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルなどのアルコールエーテル類; ギ酸プロピル、ギ酸ブチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、酪酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチルなどのエステル類; セロソルブアセテート、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、プロピルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテートなどのセロソルブアセテート類; プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルなどのプロピレングリコール類; ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテルなどのジエチレングリコール類; トリクロロエチレンなどのハロゲン化炭化水素類; トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類; ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、N-メチルアセトアミドなどの極性溶媒などが挙げられ、これらは、単独でも2種以上を混合して用いてもよい。

【0018】本発明のポジ型レジスト組成物には必要に応じて、現像性・保存安定性・耐熱性などを改善するために、スチレンとアクリル酸、メタクリル酸または無水マレイン酸との共重合体、アルケンと無水マレイン酸との共重合体、ビニルアルコール重合体、ビニルピロリドン重合体、ロジン、シェラックなどを添加することができる。このようなポリマーの添加量は、全アルカリ可溶性フェノール樹脂100重量部に対して上記重合体0~50重量部、好ましくは5~20重量部である。

【0019】本発明のポジ型レジスト組成物には、必要に応じて界面活性剤、保存安定剤、ストリーション防止剤、可塑剤などの相溶性のある添加剤を含有させることができる。界面活性剤としては、例えばポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類; ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルなどのポリオキシエチレンアリールエーテル類; ポリエチレングリコールジラウレート、エチレングリコールジステアレート等のポリエチレングリコールジアルキルエステル類; エフトップEF301、EF303、EF352(新秋田化成社製)、メガファックスF171、F172、F173、F177(大日本インキ社製)、フロラードFC430、FC431(住友スリーエム社製)、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、SC-101、SC-102、SC-103、SC-104、SC-105、SC-106(旭硝子社製)等のフッ素界面活性剤; オル

ガノシロキサンポリマー KP341 (信越化学工業社製); アクリル酸系またはメタクリル酸系 (共) 重合体ポリフロー No. 75、No. 95 (共栄社油脂化学工業社製) が挙げられる。これらの界面活性剤の配合量は、組成物の固形分100重量部当り、通常、2重量部以下、好ましくは1重量部以下である。

【0020】本発明のレジスト組成物はアルカリ現像液として通常、アルカリ水溶液を用いるが、具体例としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ケイ酸ナトリウム、アンモニアなどの無機アルカリの水溶液; エチルアミン、プロピルアミンなどの第一アミン類の水溶液; ジエチルアミン、ジプロピルアミンなどの第二アミンの水溶液; トリメチルアミン、トリエチルアミンなどの第三アミンの水溶液; ジエチルエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアルコールアミン類の水溶液; テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルヒドロキシメチルアンモニウムヒドロキシド、トリエチルヒドロキシメチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルヒドロキシエチルアンモニウムヒドロキシドなどの第四級アンモニウムヒドロキシドの水溶液などが挙げられる。また、必要に応じて、上記アルカリ水溶液にメタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコールなどの水溶性有機溶媒、界面活性剤、樹脂の溶解抑制剤などを添加することができる。

【0021】本発明のレジスト組成物を溶剤に溶解させたレジスト溶液をシリコンウエハなどの基板表面に常法により塗布した後、溶剤を乾燥除去することによりレジスト膜を形成することができる。このときの塗布方法としては、特にスピンコーティングが奨励される。このようにして得られたレジスト膜にパターンを形成させるための露光で用いられる露光源としては紫外線、遠紫外線、KrFエキシマレーザー光、X線、電子線などの電子線源が挙げられる。更に、露光後に熱処理 (露光後ベーク) を行くと、感度の向上と安定化が図れるため好ましい。

【0022】

【発明の効果】かくして本発明によれば、保存中の粘度上昇が抑制された膜厚変化の少ないレジスト組成物が得られ、より微細なパターンを得ることが可能になった。

【0023】

【実施例】以下に合成例、実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。なお、各例中の部及び%は、特に断りのない限り重量基準である。また、測定された重量平均分子量は、UV254nmの検出器を用いたゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより得られたパターンにおけるポリスチレン換算重量平均分子量 (以下、Mwという) である。

【0024】(参考例1) ノボラック樹脂a-1の合成
冷却管と攪拌装置を装着した2リットルフラスコに、m

ークレゾール335g、p-クレゾール411g、36%ホルマリン394gおよびシュウ酸2水和物2.45gを入れ、95~100℃に保ちながら35分間反応させた。その後、100~105℃で100分間かけて水を留去し、さらに170℃まで昇温しながら10mmHgまで減圧し、さらに190℃まで昇温を続けて未反応モノマー及び残留水を除去した。その後、溶融樹脂を室温に戻して、ノボラック樹脂a-1 554gを回収した。このノボラック樹脂のMwは5200であった。

【0025】(参考例2) ノボラック樹脂a-2の取得
参考例1で得られたノボラック樹脂300gに、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート200gとトルエン80gを加えて85℃に加熱して攪拌溶解した。フラスコに滴下漏斗を装着し、温度を80~85℃に制御した状態で滴下漏斗よりトルエン2800gを15分間かけて滴下した後、更に10分間この温度に保った。次いで、室温まで徐冷し、更に1時間静置した。析出してきた樹脂分の上澄み液をデカンテーションによって除去した後、乳酸エチル550gを加え、100mmHgで100℃に加熱して残留トルエンを除去し、ノボラック樹脂a-2の乳酸エチル溶液を得た。このノボラック樹脂のMwは7100であった。

【0026】(参考例3) ノボラック樹脂a-3の合成
冷却管と攪拌装置を装着した2リットルのフラスコにm-クレゾール199g、p-クレゾール139g、2,3,5-トリメチルフェノール160g、92%ホルムアルデヒド92.4g、及びシュウ酸2水和物1.70gを入れ、マントルヒーターを熱源として90~100℃に保ちながら100分間反応させた。ついで冷却管を蒸留管に付け替え、100~105℃で30分間かけて水を留去した後、昇温を続けて未反応モノマー及び残留水を除去した。その後、溶融樹脂を室温に戻して、ノボラック樹脂a-3 428gを回収した。このノボラック樹脂のMwは3900であった。

【0027】(参考例4) ノボラック樹脂a-4の合成
ノボラック樹脂として参考例3で得た樹脂a-4を用い、これを溶解させる溶剤をトルエン3000gとした以外は合成例2と同様の方法により、ノボラック樹脂a-4の乳酸エチル溶液を得た。ノボラック樹脂a-4のMwは5300であった。

【0028】(参考例5) ノボラック樹脂a-5の合成
冷却管と攪拌装置を装着した2リットルのフラスコに、m-クレゾール178g、p-クレゾール222g、3,5-ジメチルフェノール100g、92%ホルムアルデヒド68.8g、サリチルアルデヒド128.8g、及び35%塩酸4.00gを入れ、マントルヒーターを熱源として90~100℃に保ちながら、100分間反応させた。次いで冷却管を蒸留管に付け替え、100~105℃で30分間かけて水を留去した後、昇温を続けて未反応モノマー及び残留水を除去した。その後、

溶融樹脂を室温に戻して、ノボラック樹脂a-5' 4
30gを回収した。このノボラック樹脂を用い、これを
溶解させる溶剤をトルエン2700gとした以外は、合
成例4と同様の方法によりノボラック樹脂a-5を得 *

(表1)

樹脂	フェノール類	モル比	アルデヒド類	Mw
a-1	m/p	45/55	ホルマリン*ヒト*	5200
a-2	m/p	45/55	ホルマリン*ヒト*	7100
a-3	m/p/T	43/30/27	ホルマリン*ヒト*	3900
a-4	m/p/T	43/30/27	ホルマリン*ヒト*	5300
a-5	m/p/3,5X	35/45/20	ホルマリン*ヒト*/ トリメチルフェノール*	6400

【0030】表1の略語の説明：

m/p = m-クレゾールとp-クレゾールとの併用
m/p/T = m-クレゾール、p-クレゾールおよび
2, 3, 5-トリメチルフェノールの併用
m/p/3,5X = m-クレゾール、p-クレゾールおよび
3, 5-ジメチルフェノールの併用

【0031】(参考例6) 感光剤b-1の合成
ポリヒドロキシ化合物として、2, 3, 4, 4'-テト
ラヒドロキシベンゾフェノンを用い、この水酸基の75
モル%に相当する量の1, 2-ナフトキノンジアドー
5-スルホン酸クロライドをジオキサンに溶解して、1
0%の溶液とした。この溶液を20~25℃に温度を制
御しながら、1, 2-ナフトキノンジアドー5-スル
ホン酸クロライドの1, 2等量分のトリエチルアミンを
30分間かけて滴下し、更に2時間保持して反応を完結
させた。析出してきた塩を濾別し、反応溶液の10倍量
の0, 2%シュウ酸水溶液に投入した。析出してきた固
形分を濾過、イオン交換水洗浄、乾燥して、キノンジ
アドスルホン酸エステル系感光剤b-1を得た。

【0032】(参考例8) 感光剤b-2の合成
ポリヒドロキシ化合物として、トリス(4-ヒドロキシ
フェニル)メタンを用い、この水酸基の85モル%に相
当する量の1, 2-ナフトキノンジアドー5-スルホ
ン酸クロライドをジオキサンに溶解して、10%の溶液※40

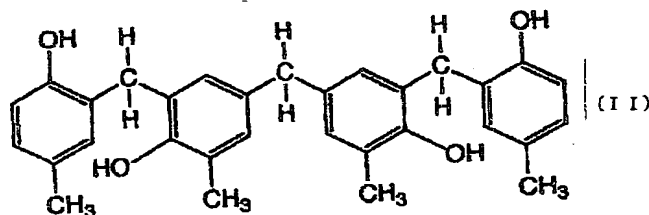
※とした。この後、参考例7と同様の操作により感光剤b
-2を得た。

【0033】(参考例9) 感光剤b-3の合成
20 ポリヒドロキシ化合物として、トリスフェノールPA
(本州化学工業社製)を用い、この水酸基の70モル%
に相当する量の1, 2-ナフトキノンジアドー5-ス
ルホン酸クロライドをジオキサンに溶解して、10%の
溶液とした。この後、参考例7と同様の操作により感光
剤b-3を得た。

【0034】(参考例10) 感光剤b-4の合成
ポリヒドロキシ化合物として、2, 6-ビス(2, 4-
ジヒドロキシベンジル)-p-クレゾールを用い、この
水酸基の70モル%に相当する量の1, 2-ナフトキノ
ンジアドー5-スルホン酸クロライドをジオキサンに
溶解して、10%の溶液とした。この後、参考例7と同
様の操作により感光剤b-4を得た。

【0035】(参考例11) 感光剤b-5の合成
ポリヒドロキシ化合物として、次式(I I)を用い、こ
の水酸基の80モル%に相当する量の1, 2-ナフトキノ
ンジアドー5-スルホン酸クロライドをジオキサン
に溶解して、10%の溶液とした。この後、参考例7と
同様の操作により感光剤b-5を得た。

【化2】



【0036】(実施例1~11、比較例1~2) 上記参
考例で得た樹脂(乳酸エチル溶液で得たものについて

は、溶液中の樹脂濃度を乾燥重量から算出)、感光剤、
50 フェノール化合物及びポリヒドロキシベンゼン類を表2

の組成で乳酸エチルに溶解し、1.17 μ mのテフロン
フィルター（ポリテトラフルオロエチレンフィルター）
で濾過してレジスト組成物を調製し、シリコンウエハ上
にコーターで塗布し膜厚を測定した。た。上記レジスト
組成物を35℃に加熱保持し、90日後、レジスト組成*

*物調製直後の膜厚測定と同様にして、成膜し、膜厚を測
定条件した。膜厚変化は、表2に示すとおりであった。

【0037】

【表2】

（表2）

		樹脂 (重量部)	感光剤 (重量部)	増感剤 (重量部)	ポリヒドロキシベンゼン類 (重量部)	膜厚変化 (Å)
実 施 例	1	a-1 (100)	b-2 (25)	-----	5-メチルピロガロ ール (3)	170
	2	a-1 (100)	b-3 (25)	-----	5-メチルピロガロ ール (3)	180
	3	a-1 (100)	b-4 (30)	-----	5-メチルピロガロ ール (3)	125
	4	a-1 (100)	b-5 (25)	-----	5-メチルピロガロ ール (3)	140
	5	a-2 (90)	b-5 (25)	TP-PA (10)	ピロガロール (3)	85
	6	a-3 (100)	b-4 (30)	-----	ピロガロール (3)	60
	7	a-4 (100)	b-4 (30)	TP-PA (10)	ピロガロール (3)	35
	8	a-4 (90)	b-5 (25)	TP-PA (10)	ピロガロール (3)	45
	9	a-4 (90)	b-5 (25)	TP-PA (10)	ピロガロール (5)	80
	10	a-4 (90)	b-5 (25)	TP-PA (10)	ピロガロール (7)	135
	11	a-5 (90)	b-5 (25)	TP-PA (10)	ピロガロール (3)	40
比 較 例	1	a-1 (100)	b-1 (30)	-----	5-メチルピロガロ ール (3)	200
	2	a-4 (90)	b-5 (25)	-----	-----	310

【0038】この結果、感光剤としてフェノール核が3
以上のポリヒドロキシ化合物のキノンジアジドスルホン
酸エステルを用いたレジスト組成物に、ポリヒドロキシ

ベンゼン類を添加すると膜厚変化を抑制することができ
ることが判った。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.